(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12)公開特許公報（Ａ）　(11)特許出願公開番号
特開2002－283004
（P2002－283004A）
(43)公開日　平成14年10月２日(2002.10.2)

(51)Int.Cl.⁷	識別記号	ＦＩ	ﾃｰﾏｺｰﾄﾞ(参考)
Ｂ２２Ｃ　9/06		Ｂ２２Ｃ　9/06	Ｄ　４Ｅ０９３
			Ｚ

審査請求　未請求　請求項の数４　ＯＬ　（全６頁）

(21)出願番号　特願2001－82974(P2001－82974)

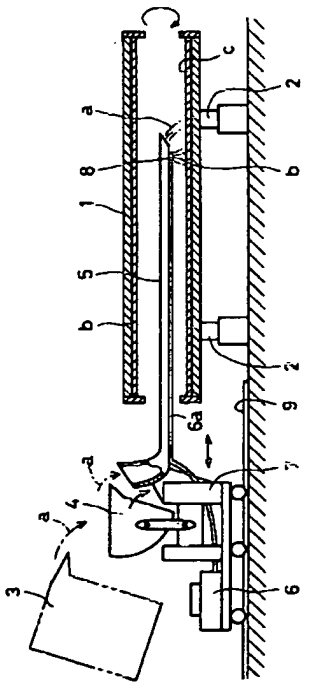
(22)出願日　平成13年３月22日(2001.3.22)

(71)出願人　000142595
株式会社栗本鐵工所
大阪府大阪市西区北堀江１丁目12番19号
(72)発明者　山本　匡昭
大阪市西区北堀江１丁目12番19号　株式会社栗本鐵工所内
(72)発明者　中村　公生
大阪市西区北堀江１丁目12番19号　株式会社栗本鐵工所内
(74)代理人　100074206
弁理士　鎌田　文二　（外２名）

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　鉄系形状記憶合金鋳造用金型コーティング材

(57)【要約】
【課題】　鋳肌の焼着及びピンホールをなくすとともに、形状記憶効果の向上を図る。
【解決手段】　鉄系形状記憶合金により遠心鋳造でもってパイプを製造する際のその鋳型内面へのコーティング材ｂである。その成分重量比を、水：ジルコン系骨材：粘結材＝１００：３０～５０：１．０～３．０とし、そのコーティング層厚：５０～８００μｍとする。この骨材がジルコン系のコーティング材は熱伝達率がよいため、溶融状態から凝固に至る速度が速く、鋳肌面の焼着、ピンホールが発生しにくく、また、一方向凝固組織が生成され易く、その組織の生成により、形状記憶特性は向上する。



【特許請求の範囲】

【請求項１】　鉄系形状記憶合金を原料として金型鋳造により製品を製造する際に金型内面保護の為に使用されるコーティング材であって、主成分がジルコニア系骨材であることを特徴とする鉄系形状記憶合金鋳造用金型コーティング材。

【請求項２】　上記鋳造が遠心金型鋳造法であることを特徴とする請求項１に記載の鉄系形状記憶合金鋳造用金型コーティング材。

【請求項３】　成分重量比が、水：骨材：粘結材＝１００：３０～５０：１．０～３．０であることを特徴とする請求項２に記載の鉄系形状記憶合金鋳造用金型コーティング材。

【請求項４】　請求項３記載のコーティング材をスプレーすることにより、遠心鋳造用金型内面に２０～１００μm厚の層を形成したことを特徴とする遠心鋳造用金型内面のコーティング構造。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】この発明は、鉄系形状記憶合金を原料として金型鋳造により製品を鋳造する場合に使用される金型の内面コーティング材及びそのコーティング構造に関するものである。

【０００２】

【従来の技術】例えば、新トンネル工法（ＷＢＲ工法）に適用される鉄系形状記憶合金製管継手の遠心鋳造法による製造は、特開平１０－２８００６１号公報等に開示され、図１に示すように、円筒形モールド（金型）１をローラ２により回転し、そのモールド１内面に、溶解炉３から、三角取鍋４、鋳込用トラフ５を介して溶湯ａを鋳込んで、所要厚の円筒状溶湯層（管状体）ｃを形成することによって行う。

【０００３】このとき、高温の溶湯ａからモールド１内面を保護するために、モールド１内面にはコーティング材ｂの吹き付けなどによりコーティング層が形成された後、上述の溶湯ａの鋳込みが行われる。そのコーティング材ｂには、従来、シリカ粉末や珪藻土といった珪酸（SiO_2）成分を８０～９０％重量程度含有した骨材に粘結材及び水を配合したものが使用されている。

【０００４】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、鉄系形状記憶合金で管を遠心鋳造により製造する場合、そのコーティング材ｂでは鋳物表面に焼付きによって健全な鋳肌が得られにくく、外観を損ねると共に鋳造欠陥（ピンホール欠陥）を生じ（後述の比較例参照）、そのピンホールが原因で形状記憶性能を発揮させようとした時に割れてしまうことがあった。

【０００５】この発明は、上述の実情の下、鋳造により鉄系形状記憶合金を原料として製品を製造する際に鋳肌に欠陥が生じないようにすることを課題とする。

【０００６】

【課題を解決するための手段】上記課題を達成するために、この発明は、主成分がジルコニア系骨材であるコーティング材としたのである。すなわち、まず、鉄系形状記憶合金の溶融金属を鋳造した際、表層に塩基性の酸化物を生じやすく、上記酸性酸化物の珪酸成分を含有する骨材を配合したコーティング材を使用すると、これらが反応して化学的焼着やガス欠陥を生じやすくなる。このため、鉄系形状記憶合金に使用するコーティング材には、高融点で溶融金属と化学的反応が生じにくいジルコニア（ZrO_2）系、マグネシア（ＭｇＯ）系、クロマイト（Cr_2O_3）系の塩基性または中性酸化物の性質示す骨材を使用する必要がある。

【０００７】つぎに、塩基性および中性酸化物のジルコニア（ZrO_2）系、マグネシア（ＭｇＯ）系、クロマイト（Cr_2O_3）系骨材の内、マグネシア系は保湿作用が大きく金型へ使用する際に水分の除去が難しく、残留水分によるピンホール欠陥を生じてしまう。また、クロマイト系ではコーティング層の成形が難しくコーティングの強度が低くなるためモールドの保護機能が損なわれる。これに対し、ジルコニア系はそのような問題はない。このため、鉄系形状記憶合金鋳造用金型コーティング材としては、ジルコニア系が好ましい。しかし、そのジルコニア系の内、ジルコニア（ZrO_2）は純度が高く高価なため、天然に産出され、比較的安価なジルコン（$ZrSiO_4$）骨材がより好ましい。このとき、ジルコン骨材には、珪酸成分を含有しているが少量のため問題はない。

【０００８】

【発明の実施の形態】この発明の実施形態としては、鉄系形状記憶合金を原料として金型鋳造により製品を製造する際には、その金型内面保護のため、主成分がジルコニア系骨材のコーティング材を塗布する。その鋳造手段には、砂型、ロストワックス、遠心鋳造などが挙げられるが、管継手、パイプなどの単純形状で量産するには、遠心金型鋳造法を採用するとよい。この遠心鋳造におけるコーティング材の成分重量比は、水：骨材：粘結材＝１００：３０～５０：１．０～３．０とするとよい。骨材が重量比で水１００に対して３０未満では、コーティング被膜層厚さが薄くモールドの保護性能が小さい。また、適切な被膜厚さを得るために繰り返しスプレーコーティングしなければならず、生産性の面で問題となる。一方、５０を越えると、コーティング材をスプレーすることが困難になる。粘結材は、重量比で水１００に対して１．０未満では、骨材の結合力が弱くコーティング被膜が容易に剥離するため、モールド保護ができなくなる。一方、３．０を越えると、粘結材中に含有する結晶水量が多くなりピンホール欠陥が増大する。

【０００９】コーティング材の塗布には、はけ塗り、スプレー塗布などの周知の種々の手法を採用できるが、遠

心鋳造にあっては、スプレー法が好ましく、そのスプレー塗布の場合には、コーティング材噴出ノズルとモールドをその筒軸方向に相対的に移動させるとともにそのモールドを回転させながら、前記ノズルからコーティング材をモールド内面に噴出して形成するとよい。このようにすれば、層厚を均一にし得るとともに、作業性もよい。また、トラフが移動するものの場合には、そのトラフにノズルを付設することにより、その塗布作用ができる。

【0010】また、コーティング層厚は20～1000μm、好ましくは50～800μmとする。20μm未満では、下記冷却速度が好ましい範囲を超える場合がある。また、製造上の観点から形状記憶合金溶湯とモールドの間で焼き付きが生じるため、モールドを保護する機能が失われる。さらに、鋳造割れや湯境といった鋳造欠陥を生じる。一方、1000μmを越えると、外面に鋳造欠陥（ガス欠陥）を生じ、製造効率の面から、コーティング作業の繰り返し作業と鋳造後のモールドに残ったコーティング材の除去作業に時間を要する。

【0011】なお、形状記憶合金による遠心鋳造においては、鋳込用トラフとモールドはその筒軸方向に相対的に移動させる構成とするとよく、また、形状記憶特性を付与する柱状晶組織の発現には、鋳込温度、鋳込速度、冷却速度及びモールド回転数を制御して、それらの最適値とすることが好ましい。

【0012】ここで、トラフとモールドの相対移動は、どちらか一方を動かせばよいが、トラフを動かす方が、その駆動力及び設備も小型ですむ。この場合、トラフは長樋となって、相対移動により鋳込み部（鋳込まれる個所）が動くことから、単位鋳込み量は、その鋳込み部のみでよいため少なくなって、モールド内に静かに溶湯を鋳込むことができ、管状体内面のドロス欠陥の発生（巻き込み）が少なくなる。このため、その欠陥を除去するための切削加工代を小さくすることができ、コスト面で有利となる。

【0013】鋳込温度は1400℃以上とする。これ未満であると、湯流れが悪くなり、管全長に亘り、均一な厚みを得にくいからである。この温度が高くなればなるほど良好な湯流れ性を発揮するが、1600℃を越えると、溶湯の酸化が進むとともに、溶解炉から注湯取鍋への出湯時に大巾な温度低下を招いて目標の鋳込温度を得ることが困難となるとともに、経済的でない。このため、上限は1600℃とするとよい。

【0014】鋳込速度は、モールド内面に形成される管状体の肉厚に応じて適宜に設定され、注湯取鍋の傾動速度及びトラフとモールドの相対速度の制御によってその設定をすることができ、この発明では、注湯取鍋からの溶湯流出量3．0～10．0kg／sec、相対速度を50～150mm／secとした。これにより、管状体の肉厚が5～20mmのものを容易に製造することができる。

【0015】溶湯（管状体）の冷却は、モールド内又は外面の空冷、水冷等により行い、一般に、凝固組織は冷却条件により、急冷側から、チル晶、柱状晶、等軸晶となり、形状記憶特性に関しては、柱状晶が好ましい。その形状記憶性能を発揮する柱状晶組織を得るには適切な冷却速度が必要で、これは管状体の冷却条件（モールドの材質および厚み、回転数、コーティング条件など）に支配され、実験等により、冷却速度は1～30℃／secとする。さらには、3～20℃／secの範囲が好ましい。30℃／secを越えると、得られる管状体の凝固組織でチル層が増加し、形状記憶特性を低下させる。一方、1℃／sec未満であると、等軸晶が多くなり同様に形状記憶特性を低下させる。因みに、回転数は柱状晶の成長には影響が無い。

【0016】モールド回転数（GNo．）は50～150Gとするとよい。この値を出ると、溶湯を正常に鋳込みにくくなる。ここで、GNo．＝遠心力の加速度／重力の加速度＝$r\omega^2$／g（・・・①）で表すことができ、この関係を管の直径D（cm）と回転数N（rpm）によって表すと、r＝D／2、$\omega^2=(2\pi N)^2/60^2$（・・・②）となる。①に②を代入すると、GNo．＝（D／2g）・$(2\pi N)^2/60^2$（但し、g＝980（cm／sec²）、π＝3．14）、まとめると、GNo．＝DN^2／17900となり、最終的に、管の直径（D）と回転数（N）が分かれば、GNo．を得ることができ、逆に、このGNo．の特定から回転数（N）を特定し得る。

【0017】この条件の遠心鋳造法で製造される鉄系形状記憶合金管は、そのマクロ組織が断面積において80%以上の柱状晶からなるものとすれば、形状回復率を3．0%近くからそれ以上を得ることができ、降伏強度も300MPa以上となる。

【0018】

【実施例】図1に示す遠心鋳造機により、鉄系形状記憶合金（Fe－0．05%C－28%Mn－6%Si－5%Cr）によってパイプを製造した。まず、コーティング材bとして、表1に示す骨材、粘結材はベントナイトを使用し、配合割合は水：骨材：粘結材＝100：30～50：1．0～3．0（重量比）のものを使用した。

【0019】

【表1】

成分 (%)					粒径 (2μm以下)	真比重	PH
ZrO_2	SiO_2	FeO_3	TiO_2	Al_2O_3	100%	4.5	6~7
65~75	25~35	0.15以下	0.2 以下	3.0~5.0			

【0020】このコーティング材bをポンプ6からホース6aを介してノズル8に送り込み、台車7を前後動させるとともに、モールド1を回転させ、ノズル8からモールド1内面にコーティング材bを噴出（スプレー）して、コーティング層を600μm厚程度に形成した。このとき、スプレー前にモールド1は150~250℃に予熱した。

【0021】つぎに、高周波溶解炉3から、三角取鍋4に形状記憶合金の溶湯aを注入して、その取鍋4をモールド1に対して所要位置までレール9上を移動させる。この後、取鍋4を矢印のごとく傾動するとともに、台車7を矢印のごとく前後動させて、トラフ5からモールド1内面に約70kgの溶湯aを鋳込んで、呼び径：φ250mm、長さ：1000、肉厚：8／13mmのパイプを製造した。この製造条件は、上述の鋳造温度等が最適値に入るようにした。

【0022】この製造条件において、コーティング材bの配合割合における実験例を下記表2に示し、図2（a）には試験No．8の鋳肌表面写真を、同図（b）には、同条件で、シリカ径コーティング材を使用した場合の鋳肌表面写真をそれぞれ示す。また、図3には、同No．8の金属組織写真を示す。

【0023】

【表2】

試験No.	水(g)	骨材(g)	ベントナイト(g)	評価	備考
No.1	1000	300	35	×	ピンホール発生
No.2			30	△	ピンホール発生（少量）
No.3			20	△	コーティング被膜薄い
No.4			15	△	
No.5			10	△	
No.6			5	×	コーティング中に剥離
No.7		400	35	×	ピンホール発生
No.8			30	○	
No.9			20	○	
No.10			15	○	
No.11			10	○	
No.12			5	×	コーティング中に剥離
No.13		500	35	×	ピンホール発生
No.14			30	○	
No.15			20	○	
No.16			15	○	
No.17			10	○	
No.18			5	×	コーティング中に剥離
No.19		600	30	×	スプレーコーティング不可
No.20			20	×	

【0024】その表2の実験結果によれば、ベントナイト（粘結材）が、水に対し1．0~3．0重量%をはずれると、骨材の量に関係なく、鋳肌に欠陥がでることが理解できる。又、骨材が水に対し30重量%近くになると、鋳肌欠陥が生じ易くなることが理解できる。このため、骨材の量は30重量%以上とし、好ましくは50重量%近く以上が好ましいことが理解できる。骨材が60重量%近くとなると、スプレーコーティングが不可となるため、スプレーコーティングする際には、50重量%以下とする。これらの上下限及び最適値は、実験等で最適なものを選べばよい。スプレーコーティングしない場合には、50重量%を越えてもよいが、経験から50重量%以下が好ましい。

【0025】また、図2（a）と（b）の比較から、鋳肌について、前者が全域が均一な点模様を呈しているのに対し、後者は焼着やピンホールなどの欠陥が認められる。これにより、この発明に係るものが優れていることが理解できる。また、下記表3に示すように、シリカ系に比べジルコン系のコーティング材は、熱伝導率のよい溶融状態から凝固に至る速度が速くなるため、図3に示すように、形状記憶効果の発現に必要な一方向凝固組織が生成しやすくなる。この一方向凝固組織が得られるこ

とにより、図4に示すように、形状記憶特性において、シリカ系コーティング材に比べ、この発明のものは、同等もしくはそれ以上の性能が得られた。

【0026】

【表3】

骨材種類		熱伝導率(kW/K·m)
シリカ系	珪藻土	0.0002
	シリカ	0.0009
ジルコニア系	ジルコン	0.0021

【0027】これらの実験結果から、ジルコニア系コーティング材は、鉄系形状記憶合金の鋳造用として優れたものであることが確認でき、特に、遠心鋳造においては、その成分重量比が、水：骨材：粘結材＝100：30～50：1．0～3．0で範囲とするのが好ましいことが理解できる。

【0028】なお、この実施例は遠心鋳造法の場合であったが、その実験例から、他の鋳造法においても、この発明のコーティング材は有効であることが推測でき、その際の成分比、ヒーティング層厚は、その鋳造法に応じて、実験、実操作によって適宜に決定する。

【0029】

【発明の効果】この発明は、以上のようにジルコニア系とすることにより、焼着及びピンホールなどの欠陥がなく、鋳肌が良好な鋳物を得ることができる。また、形状記憶特性の発現に必要な一方向凝固組織が得られ易く、形状記憶効果が向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】一遠心鋳造機の概略図

【図2（a）】一実施例による鋳肌表面写真

【図2（b）】比較例の鋳肌表面写真

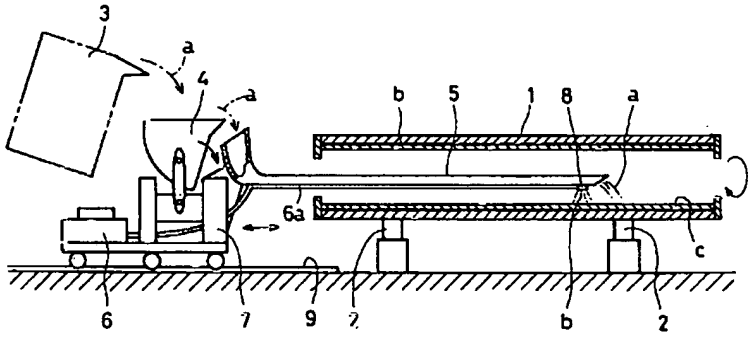
【図3】同実施例による鋳物金属組織写真

【図4】形状記憶効果回復率図

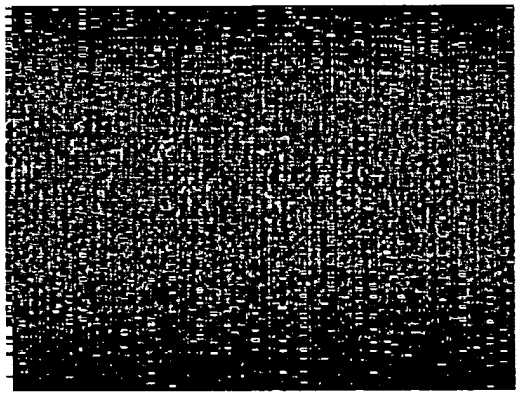
【符号の説明】

1　円筒型（モールド）
2　回転用ローラ
3　高周波溶解炉
4　三角取鍋
5　鋳込用トレイ
6　コーティングポンプ
7　移動台車
8　コーティングノズル
9　レール
a　鉄系形状記憶合金
b　コーティング材

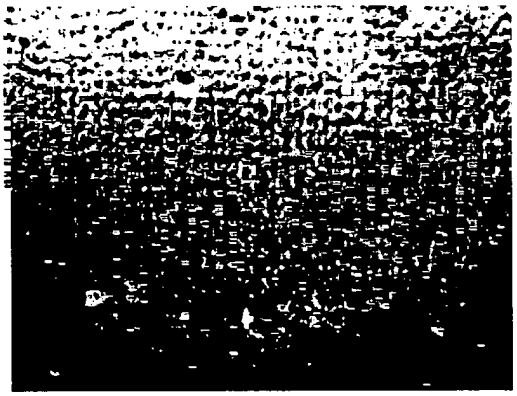
【図1】



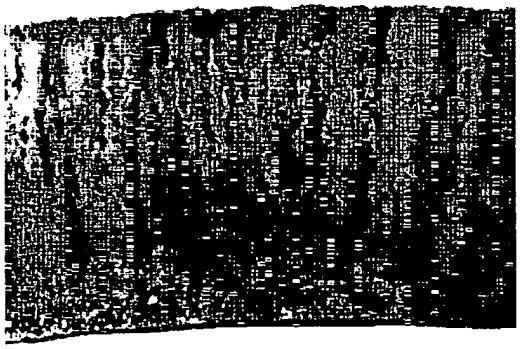
【図2（a）】



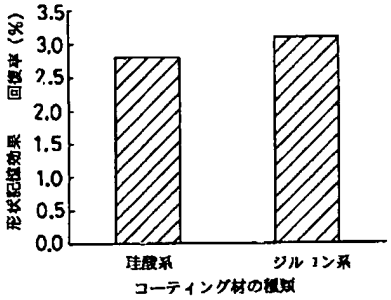
【図2（b）】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者　久保　紘
仙台市青葉区川内元支倉35番　川内住宅11
－204

Fターム(参考)　4E093 NA04 NB08 NB10